

PAT-NO: JP362110257A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62110257 A

TITLE: SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: May 21, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SUZUKI, TETSUYOSHI

HASEGAWA, KAZUMI

FUJIMOTO, MASAHISA

NISHIO, KOJI

FURUKAWA, SANEHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANYO ELECTRIC CO LTD

N/A

MITSUBISHI CHEM IND LTD

N/A

APPL-NO: JP60250388

APPL-DATE: November 8, 1985

INT-CL (IPC): H01M004/60

ABSTRACT:

PURPOSE: To make the environment for manufacturing an electrode to be easily controlled for good preservation without allowing any rapid rise of charging voltage together with improvement in both charge-discharge efficiency and a cycle lifetime, by using, as an electrode material, organic conductive body obtained by reacting predetermined nitrogen oxide on predetermined heterocyclic compound.

CONSTITUTION: An organic semiconductor obtained by reacting the nitrogen oxide shown by Eq. (1) on the condensed heterocyclic compound shown by Eq. (2) or (3) is employed as at least one of positive and negative electrodes. In the equations, X and m indicate an inorganic group including halogen and integer 1 or 2 respectively, R<SP>1</SP> and R<SP>2</SP> represent hydrogen atom, alkyl group, nitro group, etc., Y indicates >N-R<SP>3</SP>, >O, >S, and >Se, and R<SP>3</SP> represents hydrogen atom, alkyl group, and aryl group. It is preferable that the reaction of the nitrogen oxide shown by Eq. (1) on the condensed heterocyclic compound shown by Eq. (2) or (3) is generated with the

presence of a solvent in which at least one of the compounds is resolved, in liquid phase.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1987-181122

DERWENT-WEEK: 198726

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Sec. battery with improved efficiency - has cathode and/or anode comprising organic semiconductor obtd. by reaction of nitrogen oxide with condensed heterocyclic cpd.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI CHEM IND LTD[MITU] , SANYO ELECTRIC CO[SAOL]

PRIORITY-DATA: 1985JP-0250388 (November 8, 1985)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 62110257 A	May 21, 1987	N/A	009	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 62110257A	N/A	1985JP-0250388	November 8, 1985

INT-CL (IPC): H01M004/60

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 62110257A

BASIC-ABSTRACT:

A secondary battery uses as at least one of positive and negative poles an organic semiconductor obtd from reaction of a nitrogen oxide of the formula NOmX (where X is BF_4^- , BCl_4^- , SbF_6^- , etc), e.g., NOBF_4 , NP_2BF_4 , NOPF_6 , NO_2PF_6 , NOSbF_6 , etc. with a condensed heterocyclic compound of the formula (I) or (II) (where R1 and R2 are each H, alkyl, alkoxy, aryl, allyloxy, thioether, amino, halogen atom, aldehyde, cyano, or nitro, Y is N-R3, O, S, or Se, and R3 is H, alkyl, or aryl and m is 1 or 2), e.g. carbazole, N-n-methylcarbazole, N-ethylcarbazole, N-n-propylcarbazole, N-n-butylcarbazole, 4-methylcarbazole, dibenzofuran, dibenzothiophene, etc., or indole, 3-methylindole, 3-ethylindole, N-methylindole, 3-methylthiobenzothiophene, etc. in the presence of a solvent, eg non-proton polar solvent such as acetonitrile, dioxane, nitromethane, etc at -20 - 60 deg.C for 0.5-100 hours.

The organic semiconductor may contain a thermoplastic resin, e.g. PE, PP, ethylene-propylene copolymer etc a conductive material e.g. a metal such as stainless steel, Cu, Au, Pt, etc. Pref. amt of the nitrogen oxide used is 0.01-100 (0.1-10)-fold moles, w.r.t wt. heterocyclic cpd used.

USE/ADVANTAGE - The secondary battery, uses a specific organic conductor with god resistance to oxidn. It has good storability and is free of abrupt rise of

charge voltage. The sec battery thus has improved charge and discharge efficiency and cycle life.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SEC BATTERY IMPROVE EFFICIENCY CATHODE ANODE COMPRISE
ORGANIC
SEMICONDUCTOR OBTAIN REACT NITROGEN OXIDE CONDENSATION
HETEROCYCLE
COMPOUND

ADDL-INDEXING-TERMS:
POLYETHYLENE POLYPROPYLENE

DERWENT-CLASS: A18 A85 E19 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06; E05-K; E06-H; L03-E01B9; L03-E03;

EPI-CODES: X16-B01X; X16-E01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B634 D000 D010 D011 D012 D013 D020 D021 D022 D023
D024 D025 D029 D100 D200 D300 D400 D601 E100 G010
G019 G020 G021 G029 G040 G100 G111 G112 H100 H101
H121 H122 H141 H142 H143 H181 H201 H321 H322 H341
H342 H521 H522 H541 H542 H592 H594 H599 H600 H608
H621 H622 H641 H642 H716 H721 J411 J412 J431 J432
L142 L143 L199 M112 M113 M114 M115 M119 M210 M211
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M271 M272 M273 M280
M281 M282 M320 M411 M412 M511 M520 M530 M531 M532
M533 M540 M770 M782 M903 Q454

Ring Index

01355 03066

Registry Numbers

87140 1286M

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A351 A980 B105 B115 B133 B720 B752 B809 B819 B829
B831 C009 C017 C100 C107 C108 C300 C307 C520 C730
C800 C801 C803 C804 C807 M411 M770 M782 M903 Q454

Registry Numbers

87140 1286M

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2572 2682 2739 3151 0241 3153 0250 0239 0248

Multipunch Codes: 014 034 04- 041 046 047 050 27& 532 536 58& 60- 609 623 627

014 04- 041 046 047 050 532 536 60- 609 623 627 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-075376

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1987-135499

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-110257

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月21日

H 01 M 4/60

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 二次電池

⑯ 特 願 昭60-250388

⑰ 出 願 昭60(1985)11月8日

⑱ 発 明 者 鈴 木 哲 身 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑱ 発 明 者 長 谷 川 和 美 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合
研究所内
⑱ 発 明 者 藤 本 正 久 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者 西 尾 晃 治 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑱ 発 明 者 古 川 修 弘 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内
⑰ 出 願 人 三洋電機株式会社 守口市京阪本通2丁目18番地
⑰ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
⑰ 代 理 人 弁理士 尾 股 行 雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池

2. 特許請求の範囲

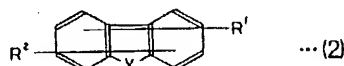
1. 一般式 $\text{NO}_m \text{X}$... (1)

(式中Xはハロゲン含有の無機基、mは1

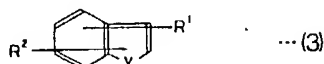
または2の整数を表わす)

で示される窒素酸化物と

一般式



又は一般式



(式中R¹, R²は水素原子, アルキル基, アルコキシ基, アリール基, アリロキシ基, チオエーテル基, アミノ基, ハロゲン原子, アルデヒド基, シアノ基, ニトロ基を表わ

し、Yは $>\text{N}-\text{R}^3$ 、 $>\text{O}$ 、 $>\text{S}$ 、 $>\text{Se}$ を表わし、R³は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす)

で示される縮合した複素環式化合物とを反応させることによって得られる有機半導体を正極または負極の少なくとも一方の電極として用いてなることを特徴とする二次電池。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

この発明は二次電池に関し、詳しくは、有機材料よりなる新規な導電体を電極材料として用いた非水電解質二次電池に関するものである。

〈従来の技術〉

近年、各種有機材料からなる導電性ポリマーを電極材料とした二次電池が提案されている。

この種の二次電池の電極材料となる導電性ポリマーは、通常は導電性はわずかであるが、各種アニオンやカチオンの如きドーバントをドーピング並びにアンドーピング処理することが可能であり、ドーピングにより導電性が飛躍的に

上昇する。そして、アニオンがドーピングされる導電性ポリマーを正極材料として、またカチオンがドーピングされる導電性ポリマーを負極材料として各々使用すると共に上記ドーパントを含有する溶液を電解液として用い、ドーピング及びアンドーピングを電気化学的に可逆的にこなうことにより充放電可能な電池が構成される訳である。

このような導電性ポリマーとしては従来よりポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどが知られており、ポリアセチレンを例に採れば、ポリアセチレンを正極または負極の少なくとも一方の電極材料として用い、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 等のアニオン、または Li^+ 、 Na^+ 、 R_4-N^+ （Rはアルキル基を表わす）等のカチオンを電気化学的に可逆的にドーピング、アンドーピングする構成が採られている。

〈発明が解決しようとする問題点〉

しかしながら、この種の導電性ポリマー、例

えばポリアセチレンは、ドーピング時あるいはアンドーピング状態において空気中の酸素によって非常にたやすく酸化され易いという欠点をもつ。このため、電極作製環境の管理が重大となり、電極作製作業が困難且つ煩雑化するのみならず、作製後の酸化による材質劣化により電極性能が著しく低下するので電極自身の保存性が悪い等という問題がある。これに加えて、電池内に組込んだ場合、微量の酸素や水分が存在するだけで変成あるいは分解を起こして電池特性劣化を引き起す他、過充電を行なうとポリマーが変成、分解する可能性がある等の欠点があり、充電電圧の急上昇、充放電効率の低下やサイクル寿命の減少等を招くことから、電極用材料としては甚だ問題が多い。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明者は、従来の導電性ポリマーに代えて上述の如き欠点のない新規な有機導電体を電極材料として用いることで上記問題点を解決せんと研究した所、以下に示す如き、特定の窒素酸

化物と特定の複素環式化合物とを反応させて得られる有機半導体を用いた場合には所期の目的を達成できることを知得してこの発明を完成した。

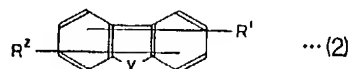
即ち、この発明の二次電池は、



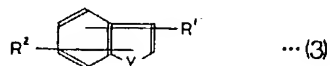
（式中Xはハロゲン含有の無機基、mは1または2の整数を表わす）

で示される窒素酸化物と

一般式



又は一般式



（式中 R^1 、 R^2 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、チオエーテル基、アミノ基、ハロゲン原子、

アルデヒド基、シアノ基、ニトロ基を表わし、Yは $>\text{N}-\text{R}^3$ 、 $>\text{O}$ 、 $>\text{S}$ 、 $>\text{Se}$ を表わし、 R^3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす）

で示される縮合した複素環式化合物とを反応させることによって得られる有機半導体を正極または負極の少なくとも一方の電極として用いたことを要旨とする。

本発明の有機半導体は単一または異なる二種類以上の縮合した複素環式化合物を出発物質に用い、これと単一または異なる二種類以上の窒素酸化物とを反応させて得ることができる。

一般式(1)で示される窒素酸化物において、Xは具体的には BF_4^- 、 BCl_4^- 、 SbF_6^- 、 SbCl_6^- 、 PF_6^- 、 PCl_6^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 AsCl_6^- などを表わす。このような窒素酸化物として具体的には、 NOBF_4 、 NO_2BF_4 、 NOPF_6 、 NO_2PF_6 、 NOSbF_6 、 NO_2SbF_6 、 NOClO_4 、

$\text{NO}_2\text{C}\ell\text{O}_4$ 、 NOAsF_6 、
 NO_2AsF_6 、 NOSbCl_6 、
 NO_2SbCl_6 、 NOPCl_6 、
 NO_2PCl_6 などが挙げられ、好ましくは
 NOBF_4 、 NO_2BF_4 、 NOPF_6 、
 NOAsF_6 などである。

使用量は縮合した複素環式化合物に対して
 0.01～100 倍モルであり、好ましくは 0.1～
 10 倍モルである。

一般式(2)又は(3)で示される縮合した複素環式
 化合物として R^1 、 R^2 は水素原子、メチル基、
 エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、
n-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル
 基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、
n-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-
 ブトキシ基、フェニル基、トルイル基、ナフチ
 ル基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ナ
 フトキシ基、メチルチオエーテル基、エチルチ
 オエーテル基、アミノ基、フッ素原子、塩素原
 子、臭素原子、沃素原子、アルデヒド基、シア

ノ基、ニトロ基を表わし、 Y は $>\text{N}-\text{R}^3$ 、 $>$
 O 、 $>\text{S}$ 、 $>\text{Se}$ を表わし、 R^3 は水素原子、
 メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプ
 ロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-
 ブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、ト
 ルイル基、ナフチル基を表わす。

一般式(2)に相当する化合物として、具体的
 に、カルバゾール、*N*-メチルカルバゾール、
N-エチルカルバゾール、*N*-*n*-プロピルカ
 ルバゾール、*N*-*n*-ブチルカルバゾール、*N*-
 フェニルカルバゾール、4-メチルカルバゾ
 ール、4-エチルカルバゾール、4-メチル*N*-
 メチルカルバゾール、4-メトキシカルバゾ
 ール、4-エトキシ*N*-メチルカルバゾール、
 4-フェノキシカルバゾール、4-メチルチオ
 カルバゾール、4-アミノ-*N*-エチルカル
 バゾール、4,7-ジクロール*N*-エチルカルバ
 ゾール、4-ブロム*N*-メチルカルバゾール、カ
 ルバゾール-4-アルデヒド、4-シアノ-*N*-
 メチルカルバゾール、4,7-ジニトロ*N*-エ

チルカルバゾール、ジベンゾフラン、4-メチ
 ルジベンゾフラン、4-ブロムジベンゾフラン、
 4-フェニルジベンゾフラン、4-フェノキシ
 ジベンゾフラン、ジベンゾチオフェン、4-エ
 チルベンゾチオフェン、4-メトキシジベンゾ
 チオフェン、4-アミノジベンゾチオフェン、
 4-ニトロジベンゾチオフェン、4,7-ジブロ
 ムジベンゾチオフェン、ジベンゾセレンフェン、
 4-メチルジベンゾセレンフェンなどが挙げら
 れる。

一般式(3)に相当する化合物として具体的には、
 インドール、3-メチルインドール、3-エチ
 ルインドール、*N*-メチルインドール、*N*-エ
 チルインドール、3-メチル*N*-メチルインド
 ール、3-メトキシインドール、3-フェノキ
 シインドール、3-フェノキシ*N*-メチルインド
 ール、ベンゾフラン、3-メチルベンゾフラ
 ン、3-ブロムベンゾフラン、ベンゾチオフェ
 ン、2-メチルベンゾチオフェン、3-エチル
 ベンゾチオフェン、3-クロールベンゾチオフェ

ン、3-メチルチオベンゾチオフェンなどが挙
 げられる。

一般式(1)で示される窒素酸化物と一般式(2)又
 は(3)で示される縮合した複素環式化合物との反
 応は固相、液相、気相の任意の相で実施するこ
 とができるが、少なくとも一方が溶解する任意の
 溶媒の存在下、液相で反応するのが好ましい。

溶媒としては、一般式(1)及び(2)又は(3)で示さ
 れる化合物がその溶媒と直接反応しないものな
 ら適宜選択することができる。また、少なくと
 も一方を溶解する溶媒として非プロトン性極性
 溶媒が好ましく、具体的にはアセトニトリル、
 ジオキサン、ニトロメタン、プロピレンカーボ
 ネート、ジオキソランなどが挙げられる。

反応温度は-50℃～100℃であり、好まし
 くは-20℃～60℃である。反応時間は反応
 温度と関連するが、通常 0.5～100 時間、好ま
 しくは1～50時間である。

反応生成物は暗褐色～黒色の粉末状物質であ
 り、溶媒存在下での反応では反応終了後、溶媒

を通常の方法で除去するか、水又はアルコール中に移し、生成物を回収することができる。

この反応生成物は実施例において述べる如く導電性を有する。本発明では、かかる反応生成物を加圧成形の如き公知の方法で所要形状に成形加工し、二次電池の電極として使用する。この際、かかる反応生成物を単独で使用することも可能であるが、電極の機械的強度を高めると共に、導電性を上昇させて電池特性向上を図るために熱可塑性樹脂や適宜な導電性部材等を添加するのが好ましい。このような熱可塑性樹脂としては、電池の電解液に対して実質的に不溶のものであれば特に制限なく用いることができる。通常、分子量1万以上のものが用いられ、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重

合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、及び、変成ポリオレフィン等が挙げられる。

また、導電性部材としては充放電を繰り返しても溶解しない材質のもの、例えばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、銅、モリブデン、チタン等の金属、カーボン、炭素繊維等の部材からなるものならば特に制限はないが、特に、軽量且つ高導電性のものが好ましい。具体的には、そのような金属からできた金属網、あるいは、金属メッキ繊維、金属蒸着繊維、金属含有合成繊維、更には炭素繊維、炭素複合繊維等からなる網や織布および不織布が挙げられる。

このような熱可塑性樹脂及び導電性部材の添加量は反応生成物(有機半導体) 100重量部に対して熱可塑性樹脂 0.02 ~ 1000重量部、導電

性部材 2 ~ 100 重量部使用することが好ましい。

本発明の二次電池には、かかる反応生成物を電極材料として用いてなる電極を正負両極に使用する場合と、一方の電極のみにこの電極を使用し、他の電極には、金属や金属酸化物あるいは他の無機化合物更には本発明の反応生成物以外の公知の導電性重合体や有機化合物および有機金属化合物等を電極材料として使用する場合とがある。正極にのみこの反応生成物を用いた電極を使用し、負極の電極材料として金属を使用する場合を例にとれば、負極を構成する金属として電気陰性度が 1.6以下のものを用いるのが好ましく、このような金属の例としてはLi, Na, K, Mg, Alあるいはそれらの合金等が挙げられ、特に、LiおよびLi合金が好ましい。

一方、本発明の二次電池に用いられる電解液としては電解質を有機溶剤に溶解した溶液が使用される。かかる電解質としては、電気陰性度が 1.6以下の金属の陽イオンや有機カチオン等

の陽イオン及び陰イオンとの塩を挙げることができる。オニウムイオンの例として、4級アンモニウムイオン、カルボニウムイオン、オキソニウムイオン等が挙げられる。また、陰イオンとしては、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 等が挙げられる。そして、このような電解質の具体例としては、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF_4)、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF_6)、テトラクロロアルミン酸リチウム(LiAlCl_4)、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム(Et_4NBF_4)、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム($\text{nBu}_4\text{NClO}_4$)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、ヨウ化リチウム(LiI)、臭化リチウム(LiBr)等が挙げることができるが、これらに限定されるものではない。そして、正負両極に本発明の有機半導体を用い、

LiBF_4 を電解質として溶解してなる電解液を用いて構成される電池を例にとれば、充電時には、正極内の有機半導体に電解液中の BF_4^- が、また負極内の有機半導体には電解液中の Li^+ が夫々ドーピングされる。一方、放電時には、正、負極にドーピングされた BF_4^- 、 Li^+ が夫々電解液中に放出される。

また、電解質を溶解する有機溶剤としては、高誘電率で非プロトン性のものが好ましく、ニトリル、カーボネート、エーテル、ニトロ化合物、アミド、含硫黄化合物、塩素化炭化水素、ケトン、エステル等を用いることができる。また、このような溶剤は二種以上を混合して用いることもできる。これらの代表例として、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、ペンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、1,4-ジオキサン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,2-ジクロロエ

タン、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、リン酸メチル、リン酸エチル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

そして、本発明の電解液の濃度は、通常 0.001~10 モル/ℓ で用いられ、好ましくは 0.1~3 モル/ℓ で用いられる。

このような電解液は注液の他、予め本発明の有機半導体を用いた電極に含液させて用いることもできる。

また、以上では有機半導体にドーピング処理をすることなくそのまま電極に成形加工する方法について説明したが、ドーパントを予め有機半導体にドーピングせしめ、しかる後、単独あるいはこれと上記した如き導電性材料及び又は熱可塑性樹脂を用いて、電極に成形加工して使用することもできる。

更に、本発明に於て、電解質中で電極を固定するために、スノコ状または孔を有するガラス、テフロン、ポリエチレン、板等を用いて電極を

被覆する構成としてもよい。

また、本発明の電池においては、ガラスフィルター濾紙、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等の多孔質膜をセパレータとして用いてもよい。

〈作 用〉

上記の如き有機半導体は、耐酸化性が優秀で、空気中の酸素や水分によって酸化することがない。このため、電極作製環境の管理がポリアセチレン等を電極材料とした場合に較べてそれ程重大でなく、非常に容易化するのみならず電極自身の保存性が向上する。また、電池内に組込んだ場合、電池内部の酸素や水分の存在あるいは過充電などによって変成や分解を起こすことがないことから、充電時の電圧急上昇がなく、また充電効率並びにサイクル寿命の向上を図ることができる。

〈実施例〉

300ml 丸底フラスコに NOBF_4 11.68g (0.10 モル) を採り、モレキュラーシーブ 4A

で脱水したアセトニトリル 50ml を加えて NOBF_4 のスラリー液を調製し、このスラリー液を攪拌しながら室温窒素気流下でカルバゾール 16.70g (0.10 モル) を粉末のまま少しずつ添加した。添加とともに反応液は色は直ちに濃棕色に変化した。この反応液を 2 時間攪拌した後、室温で一夜放置すると反応液は全体が固化した。次いで、大量のメタノール中にこの固形物を加え、しばらく攪拌した後濾過し、濾液をメタノール 200ml で 3 回洗浄を繰り返す、洗浄後に 60℃ 減圧下で乾燥すると 6.99g の黒色粉末が得られた。

得られた黒色物の元素分析をした所、C 73.39 %、H 4.59 %、N 8.92 %、F 9.68 % であり、炭素を 1.2 とすると $\text{C}_{12.00}\text{H}_{8.94}\text{N}_{1.25}\text{F}_{1.00}$ に相当するものを得た。これはカルバゾールに較べて N、F の量が増加していることから、カルバゾールと窒素酸化物 NOBF_4 が反応したものであることを示している。

この黒色物について2端子法による電気伝導度の測定を行なった結果 $6.0 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ を得、半導体領域の導電性をもった有機半導体であることがわかった。

尚、上記電気伝導度の測定は次のように行なった。まず、上記処理により得た黒色粉末を乳鉢で十分細かく粉碎した後、直径10mmのディスク状に加圧成形(5トン/cm²)した。次いでこのディスクサンプルに同一大のステンレス製ディスクを両側から夫々挟み、テフロン製のボルト、ナットの間におき、締付けることによってこれらのディスクを十分に圧着固定した後、ドライボックス中に保存し、エレクトロメータ(タケダ理研TR-8651)を使用してディスクサンプルの電気伝導度を測定した。

この有機半導体を正極材料として用い、これとアセチレンブラック(導電剤)、並びにポリテトラフルオロエチレン(結着剤)とを重量比85:10:5の割合で混合した後、ディスク状に加圧成形したものを正極とした。また、リ

チウムを所定寸法に打ち抜いたものを負極とした。

次いで、第1図に示すように、上記の負極2を負極集電体8を介して負極缶7の底面に圧着させてなる負極部分と、上記の正極1を正極集電体6を介して正極缶5の底面に密着させてなる正極部分とを、ポリプロピレン不織布からできたセパレータ3を介して組合せ、また、4フッ化ホウ酸リチウム(電解質)を1モル/lとなるようにプロピレンカーボネート(溶媒)に溶解してなる電解液を用いて、直径2.4cm、高さ30mmの本発明に係る電池(本発明品A)を作製した。尚、第1図において4は絶縁ガasketである。そして、以上の操作は全てアルゴン雰囲気中のドライボックス中で行なった。

また、モレキュラーシーブ4Aで脱水したジオキサン50mlを使用し、またカルバソールの代りにベンゾチオフェン13.4g(0.10モル)を使用したほかは本発明品Aの場合と同様にしてNOBF₄とベンゾチオフェンとの反応を行

なった。反応後は本発明品Aの場合と同じ方法で生成物を洗浄、乾燥すると暗褐色の粉末1.74gが得られた。

この暗褐色粉末を元素分析した所、C 65.39%、H 2.63%、N 2.26%、S 18.21%であり、炭素を8とするとC_{8.00}、H_{3.84}、S_{0.84}、N_{0.23}、F_{0.312}に相当するものを得た。これはベンゾチオフェンに較べてN、Fの量が増加しているから、ベンゾチオフェンと窒素酸化物NOBF₄が反応したものであることを示している。

この暗褐色物について上記と同様に電気伝導度を測定した所 $3.9 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ であり、半導体領域の導電性をもった有機半導体であった。

この有機半導体を正極材料として用い、これとアセチレンブラック、並びにポリテトラフルオロエチレンとを重量比85:10:5の割合で混合しディスク状に加圧成形したものを正極とした他は本発明品Aと同様にして、本発明に係る電池(本発明品B)を作製した。

更に、ジベンゾフラン16.8gとNO₂BF₄ 13.3gを使用したほかは本発明品Aの場合と同様に反応を行なったところ黒色粉末7.5gを得た。

この黒色物の電気伝導度は $2.8 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ であり、上記反応により得られた黒色粉末も有機半導体であることがわかった。

そして、この有機半導体を正極材料として用い、これとアセチレンブラック、並びにポリテトラフルオロエチレンとを重量比85:10:5の割合で混合しディスク状に加圧成形したものを正極とした他は本発明品Aと同様にして、本発明に係る電池(本発明品C)を作製した。

一方、正極材料としてポリアセチレン粉末を用い、これとアセチレンブラック、並びにポリテトラフルオロエチレンとを重量比85:10:5の割合で混合しディスク状に加圧成形したものを正極とし、他は本発明品Aと同様にして比較用の電池(比較品D)を作製した。

以上の4つの電池について、1mAの電流で

5時間充電した後、1 mAの電流で電池電圧が2.0Vになるまで放電するという一連の充放電サイクルを繰り返し行なった時の充放電効率(%)のサイクル変化を調べた。結果は第2図に示す通りである。

同図より、比較品Dは50サイクルをすぎるとあたりから充放電効率の急激な低下がみられるのに対し、本発明品A、B、Cでは、全サイクルを通じて比較品Cより高い充放電効率を示すのみならず80サイクルをすぎても95%以上の高い充放電効率を維持し続けることがわかる。尚、第80サイクル目における本発明品A、B、Cの充放電効率は夫々94%、95%、96%であるのに対し、比較品Dの場合は僅かに25%であった。比較品Dのサイクル特性がこのような劣悪であるのは、ポリアセチレン粉末に完全に除去されずに吸着あるいは付着していた水や酸素並びに電解液中の溶存酸素や微量水分によって正極材料であるポリアセチレン粉末が材質劣化し、このため充電容量並びに放電容量低

下の度合いが大きいことに依るものと思われる。そして、本発明品A、B、Cの場合は、正極材料である有機半導体が優れた耐酸化性をもつことから電解液中の溶存酸素や微量水分などによる材質劣化がなく、結果的にサイクル特性が良いものと思われる。

また、第80サイクル目における充電及び放電時の夫々の電池電圧の経時変化を第3図に示す。尚、同図において実線は充電時の、点線は放電時の電圧変化である。第3図より、本発明品A、B、Cは充電時における電圧の急激な立ち上がりもなく、また比較品Dに較べて放電電圧の平坦性が非常に良く放電電圧が安定していることがわかる。

尚、以上は正極材料にのみ有機半導体を用いたものについて説明したが、負極材料、あるいは正負極材料に有機半導体を用いた場合も同様の効果が得られることは明らかである。

〈発明の効果〉

以上のように構成されるこの発明の二次電池

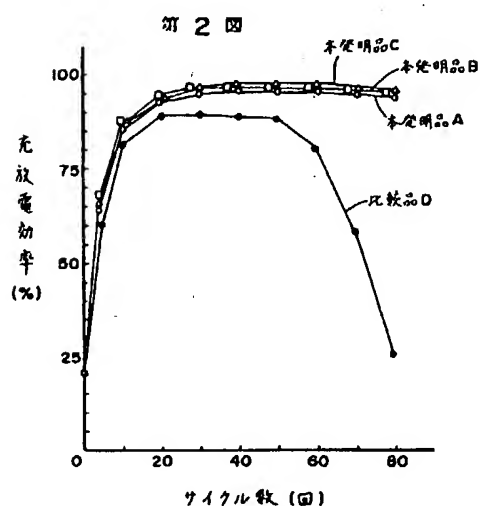
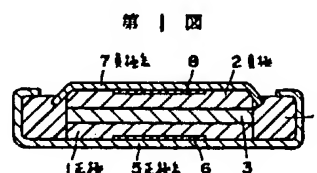
によれば、耐酸化性が非常に優れた有機半導体を電極材料として用いたことから、電極作製環境の管理が非常に容易化した電極自身の保存性が向上するのみならず、充電電圧が急上昇する等といった不都合がなく且つ充放電効率及びサイクル寿命の向上が図れるといった効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例等の電池構造を示した断面図、第2図は本発明品及び比較品のサイクル特性を示したグラフ、第3図は同じく充放電における電池電圧の経時変化を示したグラフである。

1…正極、2…負極、3…セパレータ、5…正極缶、7…負極缶。

特許出願人	三洋電機株式会社
同	三菱化成工業株式会社
代理人	尾 股 行 雄
同	荒 木 友 之 助

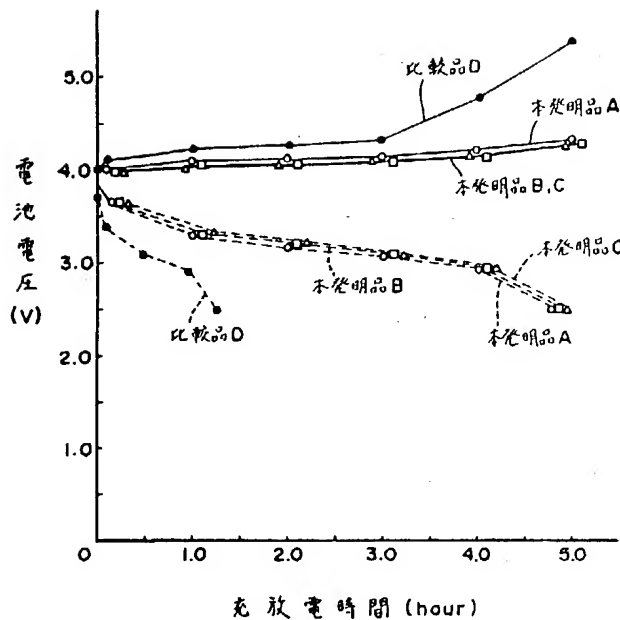


昭和60年12月24日

特許庁長官 宇賀道郎 殿



第3図



1. 事件の表示

昭和60年特許願第250388号

2. 発明の名称

二次電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

名称 (188) 三洋電機株式会社 (ほか1名)

4. 代理人 〒104

住所 東京都中央区銀座8丁目12番15号

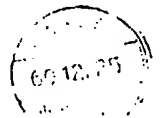
全国燃料会館 709号室

氏名 (6704) 弁理士 尾股行雄 (ほか1名)

電話 東京 03(543)0036番 (代表)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

- (1) 明細書第20頁第11~12行目の「直径24cm、高さ30mm」とあるを、「直径24mm、高さ3.0mm」と訂正する。

以上

昭和61年3月13日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第250388号

2. 発明の名称

二次電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

名称 (188) 三洋電機株式会社 (ほか1名)

4. 代理人 〒104

住所 東京都中央区銀座8丁目12番15号

全国燃料会館 709号室

氏名 (6704) 弁理士 尾股行雄 (ほか1名)

電話 東京 03(543)0036番 (代表)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

- (1) 明細書第6頁第10行目の「縮合した」を『混合した』に補正する。
- (2) 同書第20頁第11行目の「直径24cm」を『直径2.4cm』に補正する。
- (3) 同書第23頁第9行目の「比較品C」を『比較品D』に補正する。

以上